

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>D21H 17/45, 21/18</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/48112</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02043</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. April 1998 (08.04.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 16 821.3 22. April 1997 (22.04.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE). NEGELE, Anton [DE/DE]; Platanenweg 2, D-67146 Deidesheim (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Am Fügenberg 13, D-67065 Ludwigshafen (DE). ESSER, Anton [DE/DE]; Mönchwörthstrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). BAUMANN, Peter [DE/DE]; Haardtstrasse 10, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PAPER, PAPERBOARD AND CARDBOARD</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON</p> <p>(57) Abstract</p> <p>In a process for producing paper, paperboard and cardboard, an impurity-containing paper pulp is dewatered in the presence of fixing agents made of homopolymers and/or copolymers of N-vinylformamide with a degree of hydrolysis of the polymerised N-vinylformamide units from 25 to 55 %, and retention agents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln aus Homo- und/oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten von 25 bis 55 % und Retentionsmitteln.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln auf der Basis von hydrolysierten Homo- und/oder Copolymerisaten des N-Vinylforma-  
10 mids und Retentionsmitteln.

Aus der EP-A-0 216 387 ist bekannt, daß man Copolymerisate aus 95 bis 10 Mol-% N-Vinylformamid und 5 bis 90 Mol-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinyl-  
15 propionat, der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure in zumindest partiell hydrolysierter Form, bei der 30 bis 100 Mol-% der Formylgruppen aus den Copolymerisaten unter Bildung von Aminogruppen abgespalten sind, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezo-  
20 gen auf trockene Fasern, dem Papierstoff vor der Blattbildung als Naß- und Trockenverfestigungsmittel für Papier zusetzt.

Aus der US-A 4 421 602 ist bekannt, partiell hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids als Retentions-, Entwässerungs-  
25 und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier einzusetzen.

Da in den Papierfabriken die Wasserkreisläufe immer stärker eingeeengt werden, reichern sich im zurückgeführten Wasser anionische Verbindungen an, die die Wirksamkeit kationischer polymerer  
30 Prozeßchemikalien bei der Entwässerung von Papierstoff und die Retention von Füll- und Faserstoffen stark beeinträchtigen. Zur Entwässerung von Störstoffe enthaltenden Papierstoffen mit kationischen Polymeren geht man in der Praxis daher meistens so vor, daß man die Entwässerung dieser Papierstoffe zusätzlich in Gegen-  
35 wart eines Fixiermittels durchführt. Als Fixiermittel verwendet man beispielsweise Kondensate aus Dicyandiamid und Formaldehyd oder Kondensate aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, vgl. Tapy Journal, August 1988, S. 131 bis 134.

40 Aus der EP-A-0 438 707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln und kationischen Retentionsmitteln bekannt. Als Fixiermittel verwendet man hydrolysierte Homo- und/oder Copolymerisate des N-Vinylforma-  
45 mids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 %.

- Gemäß der Lehre der EP-A-0 649 941 wird die Ablagerung von Störstoffen in der Papiermaschine, z.B. auf metallischen Oberflächen, Sieben und Filzen dadurch reduziert, daß man zum Papierstoff ein wasserlösliches Copolymerisat zusetzt, das mindestens 5 Mol-% eines N-Vinylcarbonsäureamids oder eines Hydrolysates davon enthält. Der Hydrolysegrad der N-Vinylcarbonsäureamide wie N-Vinylformamid, beträgt nach den Angaben in den Beispielen 5 bis 20 Mol-%.
- 10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton zur Verfügung zu stellen, wobei man eine bessere Fixierung der Störstoffe und eine verbesserte Retentions-, Flockungs- und Entwässerungswirkung hat als bei den bekannten Verfahren.
- 15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln auf der Basis von hydrolysierten Homo- und/oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids und Retentionsmitteln, wenn der
- 20 Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten 25 bis 55 % beträgt.
- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Papierstoffe eingesetzt, für deren Herstellung sämtliche Faserqualitäten oder
- 25 Mischungen von Fasern in Betracht kommen. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis meistens Wasser verwendet, das zumindest teilweise oder gar vollständig von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei entweder um geklärtes
- 30 oder auch ungeklärtes Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält mehr oder weniger größere Mengen an sogenannten Störstoffen, die bekanntlich die Wirksamkeit der kationischen Retentions- und Entwässerungsmittel oder die "runnability" der Papiermaschine sehr stark beeinträchtigen, vgl. H.L. Baumgarten, Das Papier, Band 38,
- 35 Heft 10A, S. V121 bis V125 (1984). Diese Störstoffe kommen sowohl in löslicher als auch in unlöslicher, kolloidaler Form vor. Lösliche Störstoffe sind dabei z.B. Huminsäuren, Ligninsulfonat, Kieselsäuren oder Holzextrakte. Unlösliche, lipophil/hydrophobe
- 40 Störstoffe - sogenannte Stickies oder white-pitch - stammen beispielsweise aus Prozeßchemikalien, die bei der Papiererzeugung verwendet werden, aus Bindemitteln für das Streichen von Papier und Karton, aus Klebstoffen für die Papierverarbeitung (z.B. kann es sich hierbei um Haftklebstoffe, Dispersionsklebstoffe oder
- 45 Schmelzklebstoffe handeln), aus Druckfarbenbindemitteln oder aus Werkstoffen der Papierverarbeitung. Der Gehalt des Papierstoffs an solchen Störstoffen kann beispielsweise mit dem Summenparame-

ter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) charakterisiert werden. Die CSB-Werte der störstoffhaltigen Papierstoffe betragen beispielsweise 300 bis 30.000 und liegen vorzugsweise bei 1.000 bis 20.000 mg Sauerstoff pro Kilogramm der wäßrigen Phase des  
5 Papierstoffs.

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Ein-  
10 jahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugs-  
15 weise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier verwendet, das entweder allein oder in  
20 Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß verwendet man als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe hydrolysierte Homo- und/oder Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 55 %  
25 zusammen mit Retentionsmitteln.

Polymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten von 25 bis 55 % haben gegenüber den aus der EP-A-0 438 707 bekannten Fixiermitteln  
30 mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % und den partiell hydrolysierten Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden mit einem Hydrolysegrad von 5 bis 20 %, die aus der EP-A-0 649 941 bekannt sind, eine überraschend gesteigerte Fixierwirkung. Eine solche starke Steigerung der Fixierwirkung war aufgrund des  
35 Standes der Technik nicht zu erwarten.

Polymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 55 % sind bekannt, vgl. die eingangs genannten Literaturstellen EP-A-0 216 387 und US-A-4 421 602. Um solche Polymerisate  
40 herzustellen, polymerisiert man zunächst N-Vinylformamid entweder allein oder gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren und spaltet in einem zweiten Reaktionsschritt aus den einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten die Formylgruppe unter Bildung von Aminogruppen ab. Als  
45 Hydrolysemittel eignen sich beispielsweise Mineralsäuren wie Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder in wässriger Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man Salzsäure,

Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren oder aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Pro Formylgruppenäquivalent, das aus den Polymerisaten abgespalten werden soll, benötigt man beispielsweise 5 0,05 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,5 Mol-Äquivalente einer Säure. Die Hydrolyse kann auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die Hydrolyse kann gegebenenfalls 10 auch in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden. Um die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren herzustellen, wird die Hydrolyse soweit geführt, daß der Hydrolysegrad der im Polymerisat insgesamt vorhandenen N-Vinylformamid-Einheiten 25 bis 55, vorzugsweise 30 bis 50 % beträgt.

15 Als Comonomere für die Herstellung von Copolymerisaten des N-Vinylformamids eignen sich insbesondere Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure oder von Methacrylsäure. Die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure leiten sich beispielsweise von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ab. Die Copolymerisate enthalten vorzugsweise 95 bis 10 Mol-% N-Vinylformamid und 5 bis 90 Mol-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren. Besonders bevorzugt werden hydrolysierte 25 Polymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

- (a) 100 bis 10 Mol-% N-Vinylformamid und
- 30 (b) 0 bis 90 Mol-% Vinylformiat, Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und

aus denen im Anschluß an die Polymerisation 25 bis 55 % der einpolymerisierten Vinylformamid-Einheiten unter Bildung von Vinylamin-Einheiten abgespalten sind. Bei der Hydrolyse mit Säuren entstehen die entsprechenden Ammoniumsalze, während bei der Hydrolyse mit Basen die entsprechenden Amine vorliegen. Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit Vinylestern werden die in das Copolymerisat einpolymerisierten Vinylster-Einheiten partiell oder vollständig in Vinylalkohol-Einheiten überführt. 40

Die Homo- und Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 55 % haben K-Werte von beispielsweise 30 45 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher 1 %ig in Wasser bei 25°C). Die als Fixiermittel zu verwendenden 25 bis 55 % hydrolysierten N-Vinylformamidpolymerisate werden bei

dem erfindungsgemäßen Verfahren in üblichen Mengen, d.h. von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt.

- 5 Die Fixiermittel werden in Kombination mit Retentionsmitteln verwendet. Als Retentionsmittel können alle hierfür beschriebenen polymeren Stoffe eingesetzt werden. So kann man beispielsweise die aus der US-A-4 421 602 bekannten partiell hydrolysierten Homopolymerisate des N-Vinylformamids als Retentionsmittel ein-  
10 setzen. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten kann 1 bis 100 % betragen. Man kann jedoch auch nicht hydrolysierte Polymerisate von N-Vinylformamid als Retentionsmittel einsetzen. Solche Polymeren haben beispielsweise K-Werte von mindestens 160, vorzugsweise 180 bis 300 (bestimmt nach  
15 H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

- Weitere geeignete Retentionsmittel sind beispielsweise Polyacrylamide, die in nicht modifizierter Form oder in kationisch oder  
20 anionisch modifizierter Form eingesetzt werden können. Copolymerisate aus Acrylamid oder Methacrylamid werden beispielsweise durch Copolymerisieren mit Dialkylaminoethylacrylaten oder Dialkylaminoethylmethacrylaten kationisch modifiziert. Von besonderem Interesse als Retentionsmittel sind hierbei Copolymerisate aus  
25 Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Diethylaminoethylacrylat. Die basischen Acrylate sind beispielsweise in Mengen von 5 bis 70, vorzugsweise 8 bis 40 Mol-% in den Copolymerisaten enthalten und liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter  
30 Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat erfolgen.

- Acrylamid und Methacrylamid können durch Copolymerisieren mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren auch anionisch modifi-  
35 ziert werden. Hochmolekulare Copolymerisate aus beispielsweise Acrylamid und Acrylsäure sind bekannte Retentionsmittel. Der Gehalt an anionischen Comonomeren in den Copolymerisaten beträgt beispielsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Die kationisch bzw. anionisch modifizierten Poly(meth)acrylamide haben  
40 beispielsweise K-Werte von mindestens 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

- Beispiele für kationische Retentionsmittel sind Polyethylenimine,  
45 Polyamine mit Molmassen von mehr als 50.000, Polyamidoamine, die gegebenenfalls durch Pfropfen mit Ethylenimin und anschließende Vernetzung mit beispielsweise Polyethylenglykoldichlorhydrin-

ethern gemäß der Lehre der DE-C-24 34 816 oder mit Epichlorhydrin vernetzt sind, Polyetheramine, Polyvinylimidazole, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyridine, Polydialkylaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter oder quarternisierter Form, Polydiallyldialkylammoniumhalogenide wie insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Besonders bevorzugte Retentionsmittel sind die aus der oben angegebenen DE-C-24 34 816 bekannten mit Ethylenimin gepfropften und anschließend vernetzten Polyamidoamine.

10

Als Retentionsmittel kann man auch die aus der Literatur bekannten Mikropartikel-Systeme aus hochmolekularen Polyacrylamiden und Bentonit verwenden, wobei man dem Papierstoff zunächst ein hochmolekulares kationisches Polyacrylamid zusetzt, den Papierstoff einer Scherung unterwirft und danach Bentonit dosiert. Verfahren dieser Art sind beispielsweise Gegenstand der EP-A-0 235 893 und der EP-A-0 335 575.

Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von N-Vinylformamidpolymerisaten, die zu 25 bis 55 % hydrolysiert sind, als Fixiermittel und den üblicherweise bei der Papierherstellung verwendeten Retentionsmitteln, wobei man sowohl nicht-ionische, kationische oder anionische Retentionsmittel verwenden kann. Vorzugsweise setzt man jedoch kationische Retentionsmittel ein. Die Retentionsmittel werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, angewendet. Das Verhältnis von erfindungsgemäß zu verwendendem Fixiermittel zu Retentionsmittel beträgt beispielsweise 1:2 bis 5:1. Vorzugsweise setzt man dem Papierstoff zuerst das zu 25 bis 55 % hydrolysierte N-Vinylformamidpolymerisat als Fixiermittel und danach das Retentionsmittel zu. Fixiermittel und Retentionsmittel können jedoch auch gleichzeitig dem Papierstoff zugeführt werden.

Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Zellulose-Chemie, Band 13, 48 bis 64 und 71 bis 74 (1932) 1 %ig in Wasser bei einer Temperatur von 25°C bestimmt.

Als Fixiermittel wurden folgende Polymeren verwendet:

40

Polymer 1:

Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 20 %, K-Wert nach Fikentscher (gemessen 1 %ig in Wasser bei einer Temperatur von 25°C) von 90. Fixiermittel gemäß Stand der Technik nach EP-A-649 941.

45

Polymer 2:

Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 30 %, K-Wert nach Fikentscher (gemessen 1 %ig in Wasser bei einer Temperatur von 25°C) von 90. Gemäß Erfindung zu verwendendes Fixiermittel.

5

Polymer 3:

Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 50 %, K-Wert nach Fikentscher (gemessen 1 %ig in Wasser bei einer Temperatur von 25°C) von 90. Gemäß Erfindung zu verwendendes Fixiermittel.

10

Polymer 4:

Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 70 %, K-Wert nach Fikentscher (gemessen 1 %ig in Wasser bei einer Temperatur von 25°C) von 90. Beispiel gemäß Stand der Technik nach EP-A-438 707.

15

Als Retentionsmittel verwendete man ein handelsübliches Polyamidoamin, das mit Ethylenimin getropft und mit einem Bischlorhydinder von Polyethylenglykol vernetzt ist, vgl. Beispiel 3 der DE-B-24 34 816.

20

Herstellung von Papierblättern

Zu einer wäßrigen Faseraufschlämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2 % wurde nach Aufteilung  
25 in gleiche Anteile jeweils die in Tabelle 1 angegebene Menge einer wäßrigen Dispersion von gestrichenem Ausschuß als Sticky-Störstoff gegeben. Zu den Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 1 angegebene Menge des Fixiermittels sowie 0,2 % des obengenannten kationischen Retentionsmittels. Nach Durchmischen  
30 und Filtrieren des geflockten Papierstoffs wird im Filtrat mit Hilfe einer laseroptischen Methode die Anzahl der Partikel erfaßt. Diese Messung erfolgt nach der in Nordic Pulp & Paper Research Journal, No. 1-1994 (9), 26-30 und 36 (1994) beschriebenen Meßmethode. Von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit ist  
35 dabei das relative Gesamtvolumen an Stickies bei einer Zugabemenge an Fixiermittel von 0,05 %, weil diese Menge den im Papierproduktionsprozeß eingesetzten Mengen entspricht.

40

45

Tabelle 1

	Fixiermittel	Fixiermittel, bezogen auf Papier- stoff [%]	relatives Gesamt- volumen Stickies [%]
5	Polymer 1 (Vergleich)		
	a)	0	100
10	b)	0,01	59,5
	c)	0,02	53,5
	d)	0,05	40,3
	e)	0,10	24,4
	f)	0,20	17,2
15	Polymer 2 (erfindungsgemäß)		
	Beispiel		
	-	0	100
20	1	0,01	47,3
	2	0,02	31,9
	3	0,05	11,3
	4	0,10	8,1
25	5	0,20	8,0
	Polymer 3 (erfindungsgemäß)		
	Beispiel		
30	-	0	100
	6	0,01	54,1
	7	0,02	44,3
	8	0,05	35,1
35	9	0,10	24,1
	10	0,20	17,0
	Polymer 4 (Vergleich)		
	a)	0	100
40	b)	0,01	71,2
	c)	0,02	52,3
	d)	0,05	40,2
	e)	0,10	30,8
45	f)	0,20	28,7

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch  
5 Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in  
Gegenwart von Fixiermitteln auf der Basis von hydrolysierten  
Homo- und/oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids und  
Retentionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrolyse-  
10 grad der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten 25 bis  
55 % beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem  
Hydrolysegrad von 30 bis 50 % und einem K-Wert von 30 bis 150  
15 (bestimmt nach H. Fikentscher 1 %ig in Wasser bei 25°C ein-  
setzt).
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Retentionsmittel kationische Polymere einsetzt.  
20
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß man als Retentionsmittel anionische Retentionsmittel  
einsetzt.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-  
net, daß man Fixiermittel und Retentionsmittel im Gewichts-  
verhältnis 1:2 bis 5:1 einsetzt.
6. Verwendung von hydrolysierten Homo- und/oder Copolymerisaten  
30 des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad der einpoly-  
merisierten N-Vinylformamideinheiten von 25 bis 55 % als  
Fixiermittel in Kombination mit kationischen oder anionischen  
Retentionsmitteln zur Herstellung von Papier, Pappe und Kar-  
35 ton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papier-  
stoffs.

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02043

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H17/45 D21H21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 438 707 A (BASF AG) 31 July 1991 cited in the application see example 2	1-3,5,6
Y	EP 0 216 387 A (BASF AG) 1 April 1987 cited in the application see column 3, line 48 - column 4, line 14	1-3,5,6
Y	EP 0 438 755 A (BASF AG) 31 July 1991 see claim 1	1,2,6
Y	DE 40 07 312 A (BASF AG) 12 September 1991 see page 4, line 67 - page 5, line 26 see page 6, line 13 - line 26 see table 3	1,2,6
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 1998

Date of mailing of the international search report

07/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .onal Application No

PCT/EP 98/02043

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 95 10662 A (BASF AG ; AUHORN WERNER (DE); LINHART FRIEDRICH (DE); MOENCH DIETMA) 20 April 1995  see page 11, line 4 - line 36  -----</p>	4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02043

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0438707	A	31-07-1991	DE 4001045 A	18-07-1991
			CA 2034135 A	17-07-1991
			DE 59003890 D	27-01-1994
			FI 910206 A	17-07-1991
			JP 5106193 A	27-04-1993
			US 5145559 A	08-09-1992
EP 0216387	A	01-04-1987	DE 3534273 A	02-04-1987
			AU 588918 B	28-09-1989
			AU 6311786 A	02-04-1987
			CA 1287945 A	20-08-1991
			DE 3687615 A	11-03-1993
			FI 863755 A, B	27-03-1987
			JP 7070232 A	14-03-1995
			JP 6076450 B	28-09-1994
			JP 62074902 A	06-04-1987
			US 4880497 A	14-11-1989
			US 4978427 A	18-12-1990
			US 4774285 A	27-09-1988
EP 0438755	A	31-07-1991	DE 4002065 A	01-08-1991
			CA 2034869 A	26-07-1991
			DE 59005019 D	21-04-1994
			DK 438755 T	05-04-1994
			ES 2050350 T	16-05-1994
			FI 910328 A	26-07-1991
			JP 4333698 A	20-11-1992
			NO 176526 B	09-01-1995
			US 5098521 A	24-03-1992
DE 4007312	A	12-09-1991	JP 6122712 A	06-05-1994
			US 5290880 A	01-03-1994
WO 9510662	A	20-04-1995	DE 4335194 A	20-04-1995
			CA 2171725 A	20-04-1995
			EP 0723615 A	31-07-1996
			US 5695610 A	09-12-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02043

**A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 D21H17/45 D21H21/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 438 707 A (BASF AG) 31.Juli 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 2 ---	1-3,5,6
Y	EP 0 216 387 A (BASF AG) 1.April 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 14 ---	1-3,5,6
Y	EP 0 438 755 A (BASF AG) 31.Juli 1991 siehe Anspruch 1 ---	1,2,6
Y	DE 40 07 312 A (BASF AG) 12.September 1991 siehe Seite 4, Zeile 67 - Seite 5, Zeile 26 siehe Seite 6, Zeile 13 - Zeile 26 siehe Tabelle 3 ---	1,2,6
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Naeslund, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02043

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 95 10662 A (BASF AG ;AUHORN WERNER (DE); LINHART FRIEDRICH (DE); MOENCH DIETMA) 20.April 1995  siehe Seite 11, Zeile 4 - Zeile 36  -----</p>	4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0438707 A	31-07-1991	DE 4001045 A	18-07-1991
		CA 2034135 A	17-07-1991
		DE 59003890 D	27-01-1994
		FI 910206 A	17-07-1991
		JP 5106193 A	27-04-1993
		US 5145559 A	08-09-1992
EP 0216387 A	01-04-1987	DE 3534273 A	02-04-1987
		AU 588918 B	28-09-1989
		AU 6311786 A	02-04-1987
		CA 1287945 A	20-08-1991
		DE 3687615 A	11-03-1993
		FI 863755 A, B	27-03-1987
		JP 7070232 A	14-03-1995
		JP 6076450 B	28-09-1994
		JP 62074902 A	06-04-1987
		US 4880497 A	14-11-1989
		US 4978427 A	18-12-1990
		US 4774285 A	27-09-1988
EP 0438755 A	31-07-1991	DE 4002065 A	01-08-1991
		CA 2034869 A	26-07-1991
		DE 59005019 D	21-04-1994
		DK 438755 T	05-04-1994
		ES 2050350 T	16-05-1994
		FI 910328 A	26-07-1991
		JP 4333698 A	20-11-1992
		NO 176526 B	09-01-1995
		US 5098521 A	24-03-1992
DE 4007312 A	12-09-1991	JP 6122712 A	06-05-1994
		US 5290880 A	01-03-1994
WO 9510662 A	20-04-1995	DE 4335194 A	20-04-1995
		CA 2171725 A	20-04-1995
		EP 0723615 A	31-07-1996
		US 5695610 A	09-12-1997

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**